

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158582

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C09D163/00
B41J 2/175
H05K 3/28

(21)Application number : 09-112401

(71)Applicant : MINNESOTA MINING & MFG CO <3M>

(22)Date of filing : 30.04.1997

(72)Inventor : JUSTIN AN MOONY
JOHN BRADLEY SHABNER
NEISAN PHILIP CRUTTER
JAMES RANDALL WHITE

(30)Priority

Priority number : 96 16678 Priority date : 01.05.1996 Priority country : US

(54) PROTECTION COATING AND APPLICATION OF THE LIQUID FOR INK CARTRIDGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition for flexible printed circuit board, containing an epoxy group reacted with other polymer, etc., and capable of supplying a protecting coating in liquid state to a flexible printed circuit for transmitting control signals to an ink-jet printer head.

SOLUTION: This liquid polymer coating composition for a flexible printed circuit is applicable in liquid state and contains an epoxy group reacted with other polymer or monomer in the presence of an initiator. The flexible circuit has a signal transmission channel for the pattern control of an ink-jet printing ink containing a solvent and a surfactant and is curable by the exposure to an energy source selected from heat and ultraviolet rays. The circuit is sealed with a protection layer to prevent the intrusion of ink-jet printing ink. The coating has a durable minimum radius of 0.5mm when subjected to the corrosion test and protects the substrate after immersing in a gold-plating solution at 60° C for 24hr.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158582

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

B 4 1 J 2/175

H 0 5 K 3/28

D

H 0 5 K 3/28

B 4 1 J 3/04

1 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-112401

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月30日

(31) 優先権主張番号 60/016678

(32) 優先日 1996年5月1日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニユフ

ァクチャリング カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,

セント ポール, スリーエム センター

(72) 発明者 ジャスティン・アン・ムーニー

アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セ

ント・ポール, スリーエム・センター

(72) 発明者 ジョン・ブラッドリー・シェイプナー

アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セ

ント・ポール, スリーエム・センター

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護用コーティングおよびインクカートリッジのためのその液体の適用

(57) 【要約】

【課題】 フレキシブル印刷回路用の液体ポリマーコーティングおよびその適用方法の提供。

【解決手段】 約0.5 mmの腐食試験に付された時に耐久最小半径を有し、かつ保護層の下へ溶媒の浸出が本質的に生じないように基材を保護する、開始剤の存在下で少なくとも1つの付加ポリマーまたはモノマーと反応した少なくとも1つのエポキシ基を含むフレキシブルプリント回路用液体ポリマーコーティング組成物を、フレキシブルプリント回路の導体上に画像態様で液状で適用して、コーティングを形成する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コーティングが画像態様の形態で液状で適用でき、かつそのコーティング組成物が開始剤の存在下において少なくとも1つの別のポリマーまたはモノマーと反応した少なくとも1つのエポキシ基を含むフレキシブルプリント回路用の液体ポリマーコーティング組成物であって、該フレキシブル回路が、溶媒および界面活性剤を含むインクジェットインクのパターン制御に有用な信号伝達進路を有し、前記コーティング組成物が、熱および紫外線から選ばれたエネルギー源への曝露によって硬化することに付され、前記コーティングが、進路上に適合した保護層を供給してインクジェットインクによる浸食から進路を密封することができ、前記層が、約20〜約70℃の範囲の温度に互って溶媒および界面活性剤からの保護を提供し、該コーティングが、約0.5mmの腐食試験に付された時に耐久最小半径を有し、かつ60℃で24時間金めっき溶液中に浸漬した後で、保護層の下へ溶媒の浸出が本質的に生じないように基材を保護する、フレキシブル印刷回路用の液体ポリマーコーティング組成物。

【請求項2】 エポキシが、エピクロロヒドリンまたはメチルエピクロロヒドリンとフェノールおよびホルムアルデヒドから誘導されたフェノールノボラック型エポキシであって、前記別のポリマーが、アクリレートおよびビニルラクタムからなる群より選ばれる、請求項1記載の保護用コーティング。

【請求項3】 約0.3mmの耐久最小半径を有する請求項1記載の保護用コーティング。

【請求項4】 少なくとも1つの表面上に、導体を上に形成したフレキシブル回路を含んで成る、フレキシブルポリマーテープ。

【請求項5】 テープが、60℃で24時間金めっき溶液中に浸漬した後に、保護用コーティングの下に浸出を本質的に表さない、請求項4記載のフレキシブルポリマーテープ。

【請求項6】 コーティングを銅トレース上に適用することによって、トレースの上に金めっきがのらないようにマスクを形成する請求項5記載のフレキシブルポリマーテープ。

【請求項7】 a) 請求項1記載の保護用コーティングで実質上封入された導体を表面上に形成したテープであって、前記導体が保護用コーティングから伸びた端を有するテープ、

b) 導体の端に接続した電極を有するプリントヘッド基材、および

c) プリントヘッド基材と流動的に結合しているインク溜めから成るインクカートリッジ。

【請求項8】 a) 金めっきを望まない物品の予め選択された領域へ請求項1記載のコーティングを提供する工程、および

b) 物品の前記領域上に金を実質上析出しない金めっき浴に物品を付する工程から成る、物品の予め選択された領域に金をめっきする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリントヘッドへの制御信号を伝達するのに使用するフレキシブル回路において、保護用コーティングを供給するのに有用な液体組成物に関する。さらに、本発明は、絶縁性コーティングからの高い保護性能を要求する、より高い印刷速度で作動する最近のインクジェットプリンターの信号-周波数要求にも対応する。

【0002】

【従来の技術】熱転写インクジェットプリンターは、紙上にインクを射出することによって高品質の印字物を製造する迅速で静かな装置であって、プリントヘッドが紙のようなインク記録媒体上を横に移動するので、紙が、インク以外の素子によって叩かれない。

【0003】熱転写インクジェットプリントカートリッジは、記録媒体上にインクドットを作製するために、1つまたはそれ以上のオリフィスを介して蒸発させたインクを射出することによって操作する。インクは、射出において、少量のインクを迅速に加熱することによって蒸発する。オリフィスは、ノズルプレート上に整列させる。プリントヘッドが記録媒体を横切って移動すると、インクの連続噴射が、所望の画像の印刷位置に生じる。典型的には、プリントヘッドの各パスの後で、記録媒体は、所望の領域がすべて印刷されるまで、インクを隣接する領域に析出するために次のプリントヘッドパスが可能となるように移動する。

【0004】典型的なインクジェット印刷カートリッジは、プリントヘッド、プリントヘッドへ配送される液体インクを含有するインク溜め、およびプリントヘッドへ信号を伝達するためのフレキシブル回路を包含する。プリントヘッドは、ニッケルノズルプレート等を有するものを含む、様々な常套の構造物であっても、テープ自動化接合(Tape Automated Bonding、TAB)を用いて形成されてもよい。

【0005】プリントヘッドカートリッジへの損傷は、いくつかの方法で生じ得る。共通の問題は、インクジェットプリントヘッドチャンバーおよびノズルの表面上で、インクジェットインク組成物による浸食を引き起こす。浸食による表面上への浸食は、インク液滴射出前および射出中に生じる。液滴射出プロセスは、約300℃の温度で生じる。そのような高温は、プリントヘッド中に生じる摩耗を促進することがある。保護用ハードコーティングは、浸食速度を減ずることによってプリントヘッド寿命を延ばすことができる。

【0006】ダストや湿度のような環境原因物質からフレキシブル回路を保護するための有機コーティングの使

用は周知である。有用なコーティングは、典型的に、適用し易さおよび低コストのためにスクリーン印刷でき、良好な耐食性は十分なバリア特性を提供する。有機ポリマーハードコーティングは、既知であるが、それは典型的に300℃程度の温度で分解する。そのため、プリントヘッドチャンバーおよびノズルの問題に対する解決策を、有機被覆物保護層を用いて見い出さなければならない。

【0007】プリントヘッドの浸食を回避するのには不適当であるが、有機ポリマーは、インクジェットプリントヘッド付近において、ダストや湿度等のような環境原因物質から、特にインクジェットインクスプレーからプリント回路の内部接続のような構造を保護するのに有用である。インクジェットプリンターの作動中に存在するインクスプレーは、通常、銅製の内部接続（電気信号を伝達する導電性トレースを含む）上にインク液滴として析出できる。インク液滴は、イオン性化合物を含有する。独立した回路トレース間の隙間は、イオン性の導電性インク液滴が、電気短絡を起こす隣接するトレース間のギャップに広がり得る程度である。電気短絡の存在下において、インクジェットプリンターは、正常に動かないことがある。明らかに、電気短絡は、回路トレースを保護用電気絶縁コーティングなしで曝露するのであれば、展開するのが大変適している。そのような保護用コーティングを有すれば、導電性回路トレース領域におけるインク液滴の析出は、結局、トレース間で電気短絡を起こし得る。このことは、インクジェットインクが、イオン性化合物と同様に溶媒を含有するため、可能である。インク中の溶媒は、ある種の絶縁性コーティングを徐々に溶解して、下にある回路トレースを曝露する。溶媒浸食は、インクジェットインク中にも含まれる界面活性剤によって容易に促進され得る。インクジェットインク組成物についての情報は、例えば、日本特許第3097771号公報、米国特許第4,853,037号公報、同第4,791,165号公報、同第4,786,327号公報、欧州特許第259001号公報、米国特許第4,694,302号公報、同第5,286,286号公報、同第5,169,438号公報、同第5,223,026号公報、同第5,429,860号公報、同第5,439,517号公報、同第5,421,871号公報、同第5,370,730号公報、同第5,165,968号公報、同第5,000,786号公報、および同第4,990,186号公報を参照することによって入手できる。

【0008】インクジェットチャンバーおよびノズルの劣化に関する問題は、インクジェットカートリッジの有用な供給寿命に影響を及ぼす。内部接続しているフレキシブル回路の回路トレース間の電気短絡の問題は、信号制御回路が汚れると、プリントヘッドの早期の故障という、より顕著な問題を有している。本発明において主題を提供するのは、後者の問題である。

【0009】先行技術は、制御信号をインクジェットプリントヘッドへ伝達するのに用いられるフレキシブル回路のための保護用コーティングの開示を含んでいる。これらの公報には、環境保護および化学的浸食からの保護についての陳述が成されていない。残念なことに、そのような陳述は、保護の限界の詳細を提供し損ねている。包括的開示のこの欠陥は、早期のインクジェットプリントヘッドの故障を阻止するのに適した電気絶縁性保護用コーティングの選択に関する混乱をもたらす。上記公報の発明者らは、環境上および化学的な浸食からの保護を与えると請求の範囲に記載されている多数のコーティングが、期待に添わないことを発見した。「保護」と主張している市販の製品でさえ、効果的な性能において明白な限界がないことを認めた。これらのうち多数は、現行のプリンターの要求に不十分であることが分かった。例えば、プリンター技術の進捗は、より高い印刷速度を要求している。これは、制御回路保護用コーティングが存在するとすれば、制御信号周波数と、関連するインク液滴析出速度を増加することにより、コーティング欠如についての可能性を高める。

【0010】従って、本発明は、導電性回路トレース間の隙間を絶縁するためのコーティングの望ましい特性に焦点を合わせて、最近の高速インクジェットプリンターの性能を高めるものである。これは、耐久性保護用コーティングを製造するのに最も適したポリマー種の言及を包含する。ポリマー種別の鍵は、熱可塑性と熱硬化性ポリマーとの間の単なる差に存する。そのような差は、非架橋および架橋したポリマー層に関してもいうことができる。

【0011】米国特許第5,380,806号公報（チソ・コーポレーションに譲渡されたもの）には、フレキシブルプリント回路基材用の非硬化コーティングが開示されている。高い貯蔵安定性、印刷性能、電気特性、化学耐性、可撓性および耐熱性を言及しているが、前記の開示は性能の限界を提供していない。そのような特異性の欠如は、選ばれた条件下において十分な性能を提唱する。未硬化のコーティングは、典型的には、硬化したコーティングよりも溶媒浸食の影響を受け易いことから、米国特許第5,380,806号公報のコーティングが早期の故障し易くなる条件が存在するであろう。同様の議論は、例えば、日本特許第5255631号公報および同第58152070号公報に関する。

【0012】有用なコーティングのもう一つの要求は、高い可撓性である。不浸透性を高める常套の方法は、拡散時間を増やす架橋密度を増加させることによって、可撓性を低減することができる。しかしながら、インクジェットプリントカートリッジに使用される典型的なフレキシブル回路は、ペン本体周囲に巻き付けるため、曲げ半径約0.5mmに耐えなければならない。

【0013】米国特許第5,442,386号公報には、

フレキシブル回路上の導体を封入するのに使用するテープが開示されている。テープは、3層〔各側面に接着剤層を被覆したポリエチレンテレフタレート（PET）コア〕から構成されている。コーティングを、被覆するテープの領域に適合した形状に押抜いた後、その上にラミネートされる。PETは、2つの機能（押抜き操作できる構造上の強度を提供すること、およびコーティングには、インクを導体へ流し通させる孔がないようにすること）を有すると教示されている。3層構造は、材料をより容易な取り扱い性、所望の基材への接着性およびインクシール性を付与すると教示されている。1層構造は、単層が所望の構造特性を提供できるのであれば、用いてよいと記載されている。

【0014】米国特許第5,144,742号公報は、リジッドなフレキシブルプリント回路基板の副集成品上の必須保護層として用いる液体前駆体が開示されている。有用な前駆体としては、UV硬化型アクリル、エポキシ等が挙げられる。

【0015】米国特許第4,88,269号公報には、特定の光重合性多官能ビニルモノマーとフェノールノボラック型エポキシ樹脂および／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の反応によって得られるエポキシビニルエステル樹脂を含んで成る耐はんだ性インクが開示されている。

【0016】米国特許第5,032,467号公報には、基材の還元を生じさせるのに十分な電位において電気的活性ポリマー基材を電気めっきする方法が開示されている。ポリイミド基材を金でメッキするのが有用である。この方法を用いて作製した物品は、高温において高いポリマー-金属接着性を示す。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、液体ポリマー、少なくとも1つのエポキシ化合物と少なくとも1つの別のポリマーを含有する保護用絶縁性コーティングを見出した。このコーティングは、液体として、好ましくは画像態様の形態で、例えば、スクリーン印刷により析出して、環境原因物質（例えば、ダスト等）からの所望の保護を提供することができ、またインクの侵入および付随する電気短絡に対して導体を保護する。さらに、液体保護コーティングは、最小曲げ半径耐性が約0.5mm、好ましくは約0.3mmであるのに十分な優れた可撓性を有するフィルムも硬化する。

【0018】本発明のコーティングは、銅トレースに直接適用することができ、金めっき用マスクの機能を発揮して、全表面に高価な金オーバーコーティングをする必要もない。本発明のこの観点によれば、選ばれた金めっき方法も示唆する。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、インクジェットカートリッジへの制御信号を伝達するのに用いる銅フ

レキシブル回路のための絶縁性保護用コーティングとして有用な液体ポリマー組成物を提供するものであって、前記コーティングは、液体として提供できかつ銅への優れた接着性を有する。適用後、液体を硬化して、コーティングと接触し得る材料（例えば、導電性汚染物）による浸食に対するバリアーを供給する架橋コーティングを提供することができる。コーティングは、適したスクリーニング方法もしくは感光性ポリマー画像形成技術を用いて、全体にまたは画像態様で適用できる。

【0020】さらに、本発明は、少なくとも1つの別のポリマーまたはモノマーと反応した少なくとも1つのエポキシ基を含む、フレキシブルプリント回路のための液体ポリマーコーティング組成物を包含するものであって、前記フレキシブル回路は、インクジェットインクのパターン制御に有用な信号伝達進路を有し、前記コーティング組成物は、熱および／または紫外線に曝露すると硬化に付されて、イオン性化合物、溶媒および界面活性剤を含むインクジェットインクによる浸食から進路をシールするように進路上に適当な保護層を提供し、前記層は、約20～約70℃の温度範囲に互って前記成分、溶媒および界面活性剤からの保護を付与し、コーティングは、硬化すると、最小半径約0.5mm、好ましくは0.3mmの形状の周囲を、コーティング厚さ約20～約75μmの曲げに耐えるのに十分な可撓性を有する。

【0021】驚くべきことに、そのようなコーティングは、金めっきを必要とせずに腐食から銅回路トレースを保護し、中に浸出することなく金めっき浴にも耐えることによって、めっきする必要のない領域をマスクすることで金を選択的にめっきする方法を提供する。

【0022】特に、本発明は、少なくとも1つの表面上にフレキシブル回路を含んで成るテープのための硬化したエポキシ含有保護用コーティングを提供するものであって、前記回路は、信号伝達進路を含んで成り、該進路は、硬化する前に液状で適用できる硬化コーティングによって実質上封入されている。

【0023】好ましくは、本発明の保護用コーティングは、エピクロロヒドリンまたはメチルエピクロロヒドリンとフェノールおよびホルムアルデヒドから誘導されたフェノールノボラック型エポキシ樹脂を含んで成る。

【0024】本発明は、a)フレキシブル回路の表面上に信号伝達進路を形成したテープ表面とは反対の表面および複数の反対の端を有するテープであって、前記信号伝達進路が、前記端と隣接するように配列された接続導線で終結しており、進路が、保護用コーティングによって実質上封入されており、硬化したコーティングは未硬化の液状で適用でき、コーティングが、少なくとも1つのエポキシ化合物を含んでおり、接続導線が保護用コーティングから伸びているものを含んで成る信号発生源からインクカートリッジへのフレキシブル接続子も提供する。

【0025】典型的に、信号伝達進路と接続導線は、合計回路面積の60～80%を占める銅トレースから構成される。

【0026】驚くべきことに、本発明のコーティングは、銅上に直接適用できる。あるいは、更なる確実性のために部品製造に望まれる場合、銅トレースは、当業者に既知の方法を用いて金めっきした後、保護用コーティングを適用することができる。

【0027】従って、本発明は、

- a) 物品の、予め選択された、金めっきを望まない領域にコーティングを適用する工程、および
- b) 物品を金めっき浴に付する工程であって、金が物品の前記領域上に実質上析出されないことから成る、物品の領域に金をめっきする方法も提供する。

【0028】本発明は、インク液滴をフレキシブル回路上にスプレー析出するための高い電位を考慮して、最近の高速インクジェットプリンターの要求を満たしている。さらに、本発明の硬化したコーティングは、現行のインクジェットプリントヘッドに関する温度において保護を与えることにより、多くの先行技術コーティングの欠点を克服している。プリントヘッドの作動中、フレキシブル回路は、20～70℃の範囲の温度となる。

【0029】ここで、下記の用語は、以下の意味を有する。

1. 「画像態様の形態」とは、コーティングの析出が、ブランケット形態ではなく、コーティング析出領域とコーティング析出されない領域の予め選ばれたパターンを形成するように析出されることを意味する。
2. 「非接続領域」とは、電気的な接続が形成されるかまたは接合が生じ得る領域以外の領域を意味する。
3. 「曲げ半径耐性」とは、コーティングが、少なくとも示された値の曲げ半径に耐えるであろうことを意味する。試料は、半径の内側にコーティングと共に曲げる。
4. 「オーバーコート」および「保護用コーティング」は、同義語であり、電気信号伝達導体構造を覆って環境汚染による浸食を回避する、適したポリマーの層を意味する。

【0030】%、部および比はいずれも、特に断りのない限り、重量%、重量部および重量比を表す。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明のコーティングは、少なくとも1つのエポキシ化合物を含有していなければならない。エポキシ化合物は、反応性であるために、1分子当たり1つまたはそれ以上の遊離エポキシド基を含有する。それは、モノマーあるいはポリマーの、飽和または不飽和、脂肪族、脂環式、芳香族もしくは複素環式であってよく、水酸基、エーテル基、ハロゲン原子等のような他の置換基を包含し得る。エポキシ基は、末端または内部1,2-エポキシ基であってよく、酸素原子と結合していてもよい（すなわち、グリシジルエーテル基または

グリシジルエステル基）。

【0032】本発明の組成物は、エポキシド当量約90～約950、好ましくは約170～約450を好ましく有する。平均エポキシ当量は、樹脂の平均分子量を、1分子当たりのエポキシ基の数で除した数値である。

【0033】約90～約250の範囲の低いエポキシド当量を有するエポキシ化合物は、その低粘度のために典型的に好ましいが、約950まででかつ融点約75℃までのものを含む、より高い当量の化合物は、粘度がファクターでない利点を与える。当量170～約220の液体エポキシ化合物が最も好ましい。

【0034】適した例としては、ポリフェノール類とエビハロヒドリン類、ポリアルコール類とエビハロヒドリン類、ポリカルボン酸とエビハロヒドリン類、アミン類とエビハロヒドリン類、硫黄含有化合物とエビハロヒドリン類、上記化合物の混合物とエビハロヒドリン、ポリイソシアナートと2,3-エポキシ-1-プロパノールの反応から、およびオレフィン性不飽和化合物とそのような化合物のブレンドのエポキシ化からのエポキシ化合物が挙げられる。

【0035】好ましいエポキシ類としては、エビハロヒドリンと、芳香族多価フェノール化合物との反応生成物（ビスフェノールAのグリシジルエーテルを含む。）またはフェノールホルムアルデヒド樹脂との反応生成物のようなフェノール樹脂が挙げられる。上記樹脂の好ましい種類は、平均エポキシ当量約170～約220のビスフェノールA型エポキシ樹脂、平均エポキシ当量約300～約800の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

【0036】適した例としては、多価フェノールのポリグリシジルエーテル〔例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等〕、およびアルデヒド（特にホルムアルデヒド）と1価またはそれ以上の原子価のフェノールの反応生成物（通常、ノボラック樹脂と呼ばれる。）が挙げられる。ビスフェノールAとエビハロヒドリンからの市販の樹脂としては、シェル・ケミカル・カンパニー(Shell Chemical Company)製エポン(Epon、登録商標)826が挙げられる。典型的なノボラック樹脂は、ダウ・ケミカル・カンパニー(Dow Chemical Company)製「D.E.R.431」である。

【0037】他の適したポリエポキシドとしては、N, N, N', N'-テトラグリシジルメチレンジアミンのような芳香族アミンのグリシジルエーテル；多価芳香族酸、脂肪酸および環状脂肪酸のグリシジルエステル（例えば、ジグリシジルフタレートおよびヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル）；多価アルコールのグリシジ

ルエーテル（例えば、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル）；特定の植物油のようなポリ不飽和化合物のエポキシ化生成物；エポキシ化ポリマー（例えば、エポキシ化ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー）；ジカルボン酸の脂環式エステルのエポキシド類（例えば、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）-アジペート）；脂環式エステルのエポキシド（例えば、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等）；ヒダントインエポキシ樹脂；およびポリプロピレンエーテルグリコールのグリシジルエーテル（例えば、ダウ・ケミカル・カンパニー製「D.E.R.736」）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】多数の別の適したポリエポキシド材料は、市販されるかまたは周知の技術を用いて容易に調製されており、当業者には自明である。

【0039】好ましいコーティングは、エピクロロヒドリンまたはメチルエピクロロヒドリンとフェノールおよびホルムアルデヒドから誘導されるクレゾールノボラック型エポキシを含んで成る。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、エピクロロヒドリンとクレゾールノボラックを反応させることにより得られる樹脂を表す。

【0040】エポキシ樹脂は、少量の他の化合物、特にビニルエステルと反応し得る。有用なモノマー/ポリマーとしては、アクリレート（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、クロトン酸、アクリルアミド、モノメチルマレート等）；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ポリオキシアルキレングリコールポリ（メタ）アクリレート、グリセロールの付加物等が挙げられる。

【0041】本発明のコーティングは、好ましくは1つまたはそれ以上の重合開始剤および/または触媒を含有し、熱的でも他の機構（例えば、光開始剤）でも作用し得る。エステル化反応に有用な触媒としては、3級アミン（例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン塩酸塩等）が挙げられる。有用な開始剤としては、ベンゾインイソブチルエーテルのようなカルボニル化合物、アゾ化合物、アミン類、硫黄化合物等が挙げられる。開始剤は、エポキシ樹脂100重量部につき、約0.1〜約10重量部の量で含まれる。

【0042】本発明の保護用コーティングは、別の助剤（例えば、帯電防止剤、フィラー等）も含み得る。助剤を含む場合、それは、典型的に、所望の可撓性、接着性および耐インク性を妨げないように、少量の配合を含んでいる（例えば、約0.01〜10%）。

【0043】保護用コーティングは、導体の上に厚さ約10〜約200 μm 、好ましくは約10〜約75 μm で、導体を封入できる。

【0044】本発明の有用なコーティングは、電解液

（例えば、インク溶液）中に浸透しながら電流下で試験した場合に、少なくとも15日間、少なくとも約12日間、最も好ましくは少なくとも28日間、電流漏れさせないようにするために、十分に耐湿性でなければならない。

【0045】前述の如く、本発明のコーティングは、驚くべきことに、回路の非接続領域上に金めっきを必要とせずに、銅回路トレースを浸食から保護する。このことにより、選択的な金めっきを行うことができる。典型的に、ポリマー/接着剤基材上の銅回路トレースは、回路組み立て後、完成した金属工学により、曝露された銅表面全ての上にめっきされる（例えば、金錫またはパラジウム）。カバーコートは、プリンター本体に接続する上記部分を除く、フレキシブル回路の全面積上に適用される。機能性領域、すなわち、結合が生じるかまたは電気的な接続が成されなければならない領域は、通常、合計曝露回路面積の非常に小さな部分を占める。上記領域のみが、良好で容易な接続を成すために金を必要とする。これは、非接続領域でさえ、銅回路フィーチャー全ての上に金を配置する典型的なプロセスとは著しく異なっている。通常のプロセスでは、カバーコートを、金めっき工程を含む回路組み立て完了後に適用する。本発明の保護用コーティングの場合、カバーコートは、カバーコートの下に銅トレースが金めっきされないように、金めっき工程前に銅フレキシブル回路上に配置し得る。典型的な回路において、これは、必要とされる金約80%以上が不要となり、実質上の省コストであることが明らかである。銅めっきは、市販の銅電気めっきプロセス（例えば、当業者に周知のシプレー・カンパニー・インコーポレイテッド（Shipley Co., Inc.）製、ニュートン（Newton）製、マス（Mass）製のもの）を用いる。

【0046】理論的に結合を望まない場合、常套の保護用コーティングは、銅回路トレースの保護に対する厳重な要求を満足できないと考えられる。貴金属である金は、ある程度の防食性を銅に与える。そのようなめっきをしない場合、保護用コーティングを通過した水の吸収が、銅/保護用コーティング界面において腐食反応を引き起こすことがある。十分な銅イオンがトレースから腐食により生成されると、イオンが、正に帯電したまたはアノードのトレースから泳動して、負のバイアスをかけたまたはカソードのトレース上に析出する金属泳動が生じることがある。その後、金属デンドライトは成長し、その結果として隣接するトレース間で電気短絡をもたらして、回路の欠損が生じることがある。すなわち、保護用コーティングは、水分を吸収してはならず、および/または銅を不活性化して、金属泳動を回避しなければならない。

【0047】本発明のエポキシ含有保護用コーティングは、85℃/相対湿度85%、20Vにおいて1000時間まで試験しても、銅腐食をほとんどまたは全く示さ

ない。さらに、本発明のコーティングは、吸上作用（金めっき塩が、電気めっきプロセス中、カバーコートに浸透する現象）を示さない。金は、保護用コーティングとポリイミド／銅トレース界面間に微小なギャップに浸透する。本発明の保護用コーティングは、良好な適合を示し、金塩の侵入をほとんど示さない。金めっき自体は、既知の金めっき浴とそのためのプロセス装置（例えば、ヒ素を実質上含まないアンモニウム金シアニド電気めっき溶液）を用いて、通常的手段によって成される。溶液は、バッファーと他の添加剤を含有してよく、典型的には、金濃度が約5～約20 g/L、好ましくは約12～約15 g/Lである。溶液は、約50～約60℃の温度範囲、およびpH約4.5～約6で操作する。溶液の電気めっき電位は、銀／塩化銀参照電極に対して、典型的には20～110 mVの範囲である。有用な電流密度は、2～約12 A/m²の範囲であって、典型的な滞留時間は、金厚さ約0.25～約1.25 μm（約10～50 μmインチ）、好ましくは約0.25～約0.75 μmを得るために、2～約10分の範囲である。アルカリ金属含有金シアニドめっき溶液は、イングルハード・コーポレーション（Englehard Corporation）およびアメリカン・ケミカル・アンド・リファイニング・カンパニー（American Chemical & Refining Company）から市販されている。アルカリ金属は、周知の方法でアンモニウムイオンと置換する。アルカリ金属を含まない錯体（例えば、塩化物、臭化物およびチオ硫酸塩錯体）も、本発明の方法に使用できる。例えば、米国特許第4,775,556号公報および同第5,032,467号公報を参照し、それらの内容をいずれもここに挿入する。

【0048】

【実施例】以下の実施例は、例示的な目的のためであって、ここで定義する本発明の範囲を限定するものではない。

試験方法

1. 腐食試験

腐食試験は、加熱したインク溜め内に含まれる液体インク中に浸漬した、選ばれたコーティングの分解を決定する。分解の決定は、電位19.5 Vの電源、電圧変化測定手段および試料セルから成る電気回路に依存する。試料セルは、インクジェットプリンターに使用する種類のインク500 mlを収容するのに十分な容量のインク浴を包含する。インク容量温度を70℃に制御しながら、予め調製した試験回路（加熱したインク中に浸漬したものは、適した絶縁基材上に担持された平行な銅トレースの上に適用したコーティング中の変化を感知する手段を提供する。しばしば、一連の平行な銅トレースを担持する基材は、カプトン（Kapton、登録商標）のような可撓性フィルムである。しかしながら、多数の基材は、リジッドでもフレキシブルでも、同様に試験目的に適し得る。1対の隣接するトレースは、コーティングの

悪化およびその結果としての分解を決定するための基本センサー要素を供給する。いくつかのトレース対を供給すると、正確な結果を得るために、試験を繰り返すことができる。

【0049】センサーと電気回路の接続は、導線を隣接する各トレースに接続する必要がある。導線は、残りの電気回路と電気的に接続している浴から伸びている。トレースは接触していないため、浸漬したセンサーは、最初、無限抵抗の開回路を表している。平行なトレース上に適用された保護用コーティングが完全に残っていれば、この条件が維持されるはずである。コーティングが劣化すると、インク内に浸漬しているために、浴流体がコーティングに浸透する。流体の浸透が導体である平行なトレースの表面に達すると、導電性のパスが、トレース間にインクを介して生じ得る。このことは、インク中のイオン性導電材料の使用に起因する。この状態が生じると、電圧変化が生じて、電気回路の一部である電圧計によって記録される。電圧変化は、コーティングの劣化開始を知らせるものである。そのような電圧変化がなければ、試験は28日後、または表3および3に示したような他の選ばれた時間の後に終了する。

【0050】2. 曲げ半径耐性

「曲げ半径耐性」試験は、バネ接続子で一体化した2つの金属部品をから成る特定の備品を用いる。各金属部品は、二等分した間に具合よく適合した輪郭がある。一態様において、備品は、正方形ブロックとL字型の金属ブロックから成り、正方形ブロックの一番上の表面と底部表面が平坦であると同時に、側面が垂直でかつ設定された半径の丸みを帯びた角を表すように設計されている。同様に、L字型のブロックの内角は、正方形ブロックの丸みを帯びた角と正確に適合する、補足的な丸みのある角度を有する構造を表している。ブロックの分離は、正方形ブロックの側表面とL字型のブロックの内部表面間に溝をつくる。横に渡して溝の各端に配置したバネは、ブロックが、互いにおよび近寄った溝と接触するのを抑制するように供給されている。溝を開けるためにブロックを分離する試みは、接続しているバネの組み合わせた力で加えられた力よりも過剰の力を必要とする。試料を、半径0.7 mm、0.5 mmおよび0.3 mmで試験する。

【0051】試験する試料は、ブロックを分離する力を加えることによって形成された溝の中に、コーティングしたフレキシブル回路の長さ方向を挿入する必要がある。延伸必要条件は、フレキシブル回路に適用した保護用コーティングを、正方形ブロックの側表面と接触させて配置することである。溝の中に回路の長さ方向を挿入して力を緩めた後、備品を閉じ、正方形ブロックとL字型ブロックの表面同士を合わせた形で定められた形状に、回路を曲げる。保持バネは、フレキシブル回路材料内の残留張力を克服するのに十分な力を加える。曲げ位

置での短い滞留時間後、備品ブロックを分離して、フレキシブル回路を、溝内の別の位置に移動させて、回路の別の部分を歪ませる。このプロセスを数回繰り返した後、クラックまたは回路からの保護用コートの脱ラミネーション跡の形成を決定するために、5倍の倍率で検査する。回路試料は、試験後にクラックまたは脱ラミネーションがなければ、合格である。

【0052】実施例1～4

実施例1のコーティングは、エピクロロヒドリンとフェ

ノールおよびホルムアルデヒドから誘導された熱硬化性フェノールノボラック型エポキシである。実施例2のコーティングは、熱硬化性エポシアクリレートである。実施例3のコーティングは、エポシアクリレートである。実施例4のコーティングは、2液型エポキシ樹脂である。

【0053】

【表1】

カバーコート材料の組成

実施例	ベース樹脂重量 (g)	硬化剤/促進剤重量 (g)
1	ノボラックエポキシ 37.0	イミダゾール 8.6
	ビスフェノールエポキシ 63.0	フェノール樹脂 8.0
2	エポシアクリレート 100.0	アクリレートエステル 20.0
3	ビニルエーテル 94.0	光開始剤 9.7
	ビスフェノールエポキシ 6.0	シアノグアニジン 1.0
4	ビスフェノールエポキシ 100.0	イミダゾール 4.6
		石油樹脂 8.0
		酸無水物 116.0

【0054】表1に開示した組成物を、腐食試験にかけた。表2における本実験からの重複した試料についての結果は、日数におけるコーティングの残存時間、および高温高湿を条件としてコーティングした回路を延長して浸漬した後に記録された電圧を示している。括弧内の数

値は、回路のための支持基材の表面から測定した保護用コーティングの厚さを表している。

【0055】

【表2】

腐食試験の結果

実施例	インク # 1 - pH > 7.0 70℃/直流19.25V/4週間 (μm) *	インク # 2 - pH > 7.0 直流5V/4週間 大気中 (μm)	温度、湿度および バイアス(85℃/ 85%RH/直流20V)
1	28日後 (15.2) 28日後 (22.9) 28日後 (40.6)	28日後 (15.2) 28日後 (15.2) 21日後 (5.1)	0.061V (1000時間)
2	12日後 (22.9) 12日後 (33.0) 12日後 (27.9)	28日後 (20.3) 28日後 (20.3) (以上、2試料)	0.000V (504時間)
3	9日後 (20.3) 9日後 (20.3) 7日後 (15.2)	28日後 (12.7) 28日後 (10.2) 28日後 (7.6)	0.018V (504時間)
4	6日後 (40.6) 6日後 (40.6) 6日後 (40.6)	28日後 (40.6) 28日後 (78.7) (以上、2試料)	0.015V (1000時間)

【0056】*括弧内の数値は、ポリイミド基材の表面上での厚さ(μm)を表す。導電性トレースの厚さは、25.0 μm であった。

【0057】実施例1の組成物を高温に曝露した後、インク浸漬試験を行う前に曲げた。腐食試験寿命を表3に示す。対照試料は、加熱しなかった。熱と曲げを組み合わせた前処理は、ほとんどの場合、それ自体厳しいと考

えられている加熱のみの場合よりも早期に劣化する。この前処理を用いて、保護用コーティングがフレキシブル回路製造中に経験するであろう、はんだリフローまたは材料の硬化のようなプロセスを模擬している。

【0058】

【表3】

腐食試験寿命

試料 #	対照試料	浸漬前に、空气中、 220℃で90分間焼付 けたもの	浸漬前に、空气中、 220℃で90分間焼付けて、 コーティングを一度曲げた もの(曲げ半径0.3mm)
1	>21日	>21日	8日
2	>21日	>21日	12日
3	>21日	>21日	>21日
4	>21日	>21日	>21日
5	>21日	5日	11日
6	>21日	18日	10日
7	>21日	12日	6日
8	>21日	>21日	>21日

【0059】比較例C5～C11

【0060】本発明の組成物を、被覆用および保護用プリント回路に有用であると記載されている市販のコーティングと比較した。比較に用いた各組成の一般的記述を以下に示す。

【0061】比較例C5のコーティングは、コーツ(Coates)製の液体光画像形成用エポキシアクリレートASI/アクアフレックス(Aquaflex)CKXN0025である。それは、フレキシブル回路用の水上輸送用カバー層として記載されている。

【0062】比較例C6は、ティー・シー・サーヴィシーズ・インコーポレイテッド(T.C.Services Inc.)製のUV硬化性エポキシである、固形分100%の適合性コーティング・エムキャスト(Emcast)1904である。その特性は、PC基板構成部品と基材上での耐薬品性、耐水性、および耐衝撃性を包含する。

【0063】比較例C7は、モートン・エレクトロニクス・マテリアルズ(Morton Electronic Materials)製の光画像形成用エポキシフィルム「コンフォー(confor)マスク」である。それは、印刷処理した基板に対して環境保護を付与する高適合性はんだマスク技術における最新の進捗であると主張している。

【0064】比較例C8は、UV放射線の影響下で硬化するチオール/エン配合である。それは、ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー(W.R.Grace & Co.)製の123WE7カバーコートである。当該材料は、スクリーン印刷可能な感光性ポリマーとして記載されており、銅上で耐久性連続カバーコートを形成するように設計されている。

【0065】比較例C9のコーティングは、アサヒ・ケミカル・カンパニー(Ashahi Chemical Company)製の熱硬化性エポキシ材料CCR-2200FXである。これは、フレキシブルはんだマスクを供給する2液型のスクリーン印刷可能な系である。

【0066】比較例C10のコーティングは市販材料であって、アサヒ・ケミカル・カンパニーからアサヒ・ケミカル・スーパー・レジストCCR-232GFNo.6として入手できる(実施例1参照)。

【0067】比較例C11のコーティングは、日本ポリテック・コーポレーション(Nippon Polytechnic Corporation)製のNPR-5である。

【0068】

【表4】

比較例

実施例	腐食試験条件		
	酸性インク	中性インク	塩基性インク
C5	大規模な脱ラミネーション	—	<24時間
C6	<24時間	—	<24時間
C7	大規模な脱ラミネーション	—	<24時間
C8	<3日	>14日(プリベーク有り)	<24時間
C9	<24時間	<24時間	<24時間
C10	—	28日	—
C11	—	<48時間	—

【0069】*プリベークは、フレキシブル回路製造中に保護用コーティングが経験するであろう、はんだリフリーまたは材料の硬化のようなプロセスを模擬するため

に使用している。

【0070】実施例12

実施例1の試料を、2.5cm平方の試験片に切り出し

た。次に、試験片を新しく調製した金(Au)浴50mL中に置いて、浴を攪拌しながら60℃に加熱した。その後、試験片を溶液中に置いて、60℃で24時間浸漬した。24時間後、試験片を取り出して、保護用コーティングの下での退色のような浸食の痕跡や基材へのコーティングの接着性の低下または隙間を調べた。コーティング下には、溶媒による浸食の痕跡がないことが分かっ

た。

【0071】

【発明の効果】フレキシブルプリント回路の導体上に直接貼付することができる。さらに、金めっき用マスクの機能を発揮することから、導体の全表面を高価な金オーバーコーティングをする必要がない。

フロントページの続き

(72)発明者 ネイサン・フィリップ・クリュッター
アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セ
ント・ポール、スリーエム・センター

(72)発明者 ジェイムズ・ランドール・ホワイト
アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セ
ント・ポール、スリーエム・センター